

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/035850 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C22C 38/00, 38/38  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013308  
(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 17 日 (17.10.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-303658  
2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002) JP

1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).  
蛭川 寿 (HIRUKAWA, Hisashi) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 鳥塚 史郎 (TORIZUKA, Shiro) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 桑原 秀行 (KUWAHARA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062 東京都港区南青山6丁目11番1号 スリーエフ南青山ビルディング7F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 Ibaraki (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松岡 三郎 (MATSUOKA, Saburo) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 古谷 佳之 (FURUYA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2番

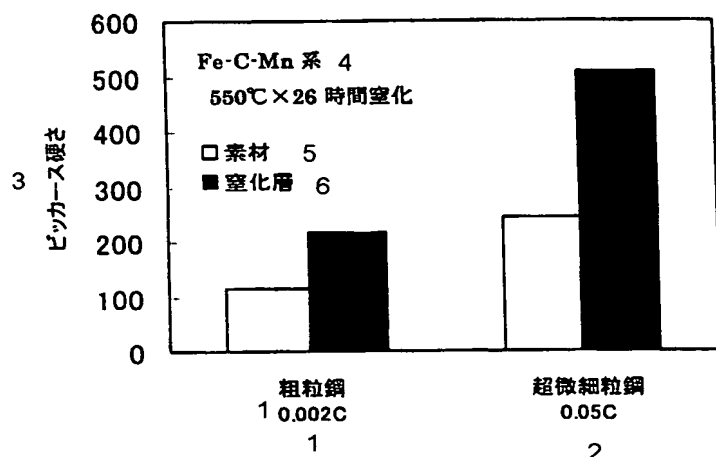
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SUPERFINE GRAIN STEEL HAVING NITRIDED LAYER

(54) 発明の名称: 窒化層を有する超微細粒鋼



1...COARSE GRAIN STEEL 0.002C  
2...SUPERFINE GRAIN STEEL 0.05C  
3...VICKERS HARDNESS  
4...Fe-C-Mn SYSTEM 550°C X 26 HR NITRIDING  
5...BASE MATERIAL  
6...NITRIDED LAYER

(57) Abstract: A superfine grain steel having a nitrided layer, characterized in that it has a ferrite grain structure having an average grain diameter of 3  $\mu$ m or less and has a nitrided layer formed on the surface thereof. In the superfine grain steel, a nitrided layer is formed without the addition of alloying elements which are expensive and are detrimental to the recycling of steel, such as Cr or Mo, and also provides a steel having high fatigue strength.

(57) 要約: 平均粒径が3 $\mu$ m以下のフェライト粒組織を有し、表面に窒化層が形成されており、Cr, Mo等の高価でリサイクルに際し有害となる合金元素を添加せずに窒化層が形成され、高疲労強度化した、窒化層を有するものとする。

BEST AVAILABLE COPY

## 明 細 書

### 窒化層を有する超微細粒鋼

#### 技術分野

この出願の発明は、窒化層を有する超微細粒鋼に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、Cr, Mo 等の高価でリサイクルに際し有害となる合金元素を添加せずに窒化層が形成され、高疲労強度化した、窒化層を有する超微細粒鋼に関するものである。

#### 背景技術

回転軸等の曲げやねじり応力を受ける金属製部品では、高応力にさらされる表面から疲労き裂が発生し、やがて疲労破壊する。このため、表面を硬化させ、高疲労強度化することは、部品全体を高疲労強度化するのに有効である。また、表面を硬化させることは、耐摩耗性、耐腐食性の観点からも有効である。このことは、フェライト結晶粒径を非常に小さくした高強度、高靱性を有する超微細粒鋼（たとえば、特許文献 1 参照）についても同様である。

従来、表面硬化のために窒化が考えられているが、そのためには、Cr, Mo, Ti, Nb 等の合金元素を添加し、450℃～590℃で 0.5～100 時間加熱保持し、これら合金元素の窒化物を生成させる必要があった（たとえば、非特許文献 1 参照）。現に、アンモニアガスを用いて純鉄を窒化すると、その表面に数  $\mu\text{m}$  から十数  $\mu\text{m}$  の厚さの膜状の鉄窒化物が形成されるにとどまり、硬化は高々 Hv250 程度に過ぎない。内部には鉄窒化物の析出がほとんどないか、あるいはわずかに析出しても硬化にはほとんど寄与しない。

しかしながら、Cr, Mo 等の合金元素は高価であり、また、リサイクルに際し有害となるため、その添加は避けることが望ましい。

この出願の発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、Cr, Mo 等の高価でリサイクルに際し有害となる合金元素を添加せずに窒化層が形成され、高疲労強度化した、窒化層を有する超微細粒鋼を提供することを解決すべき課題としている。

特許文献 1 : 特開 2000-309850 号公報

非特許文献 1 : 桑原秀行、博士論文「プラズマによる鉄合金の表面改質に関する研究」、1992 年 11 月、京都大学

## 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、平均粒径が 3  $\mu\text{m}$  以下のフェライト粒組織を有し、表面に窒化層が形成されていることを特徴とする窒化層を有する超微細粒鋼（請求項 1）を提供する。

またこの出願の発明は、炭化物の析出若しくは固溶元素の添加のいずれか又は両方により窒化時の結晶粒成長が抑制されていること（請求項 2）、C 量が 0.01mass% 以上であること（請求項 3）、Mn, Cr, Mo, Ti, Nb, V 及び P からなる群から選択される元素が少なくとも一種類添加されたこと（請求項 4）、Mn 量が 0.4mass% 以上であること（請求項 5）、P 量が 0.035mass% 以上であること（請求項 6）、Cr, Mo, Ti, Nb, V の含有量が合計で 0.1mass% 以下の炭素鋼であること（請求項 7）、疲労限が母材のビッカース硬さの 1.6 倍以上であること（請求項 8）、以上の窒化層を有する超微細粒鋼から形成される成型品、部品又は部材（請求項 9）をそれぞれ一態様として提供する。

以下、実施例を示しつつ、この出願の発明の窒化層を有する超微細粒鋼についてさらに詳しく説明する。

## 図面の簡単な説明

図 1 は、550℃×26 時間の条件でプラズマ窒化した Fe-C-Mn 系 0.002C 粗粒鋼の窒化層組織を示した FE-SEM 写真である。

図 2 は、550℃×26 時間の条件でプラズマ窒化した Fe-C-Mn 系 0.002C 粗粒鋼と Fe-C-Mn 系 0.05C 超微細粒鋼の素材と窒化層表面のビッカース硬さを示した棒グラフである。

図 3 は、Fe-C-Mn 系 0.05C 超微細粒鋼の疲労試験片における窒化後の硬さ分布を示したグラフである。

図 4 は、550℃×26 時間の条件でプラズマ窒化した Fe-C-Mn 系 0.05C 超微細粒鋼の窒化後の母地組織を示した FE-SEM 写真である。

図 5 は、Mn 量 0.37mass%含有の Fe-C-Mn-Si 系 0.25C 粗粒鋼に 500℃×16 時間の条件で窒化した後の硬さ分布を示したグラフである。

図 6 は、Mn 量 0.83mass%含有の Fe-C-Mn-Si 系 0.45C 粗粒鋼に 500℃×16 時間の条件で窒化した後の硬さ分布を示したグラフである。

図 7 は、Fe-C-Mn 系 0.05C 超微細粒鋼の素材と窒化材の疲労試験の結果を比較して示したグラフである。

図 8 は、Fe-C-Mn-Si 系超微細粒鋼の Fe<sub>3</sub>C による粒成長抑制効果を示したグラフである。

図 9 は、(a) (b) は、それぞれ、Fe-C-Mn-Si 系 0.15C 超微細粒鋼、0.45C 超微細粒鋼の窒化前の母材組織を示した FE-SEM 写真である。

図 10 は、Fe-C-Mn-Si 系 0.15C 超微細粒鋼に 0.1mass%の P を添加した 0.15C-0.1P 超微細粒鋼における粒成長抑制効果を示したグラフである。

図 11 は、Fe-C-Mn-Si 系超微細粒鋼 0.45C-0.1P を窒化した後の硬さ分布を示したグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

単純組成の、平均粒径が 3 μm 以下のフェライト粒組織を有する超微細粒鋼は、アンモニアガス雰囲気若しくはアンモニアガスを含む雰囲気中で 450℃～590℃の温度に 0.5～100 時間保持することにより、表面に窒化層が形成され、表面硬化が起こり、高疲労強度化する。

ここで、フェライト粒組織とは、フェライト粒が主体の組織を意味する。この意味では、フェライト粒組織は、フェライト単相組織でも、第2相として炭化物、パーライト、マルテンサイト、オーステナイトなどを含んでもよい。

なお、この出願の発明の窒化層を有する超微細粒鋼では、Mn量は0.4mass%以上とするのが好ましい。Mn量が0.37mass%のFe-C-Mn系若しくはFe-C-Mn-Si系の超微細粒鋼では、500℃、16時間の窒化により表面の硬化が起こるが、深い硬化層までは形成されにくい。Mn量が0.83mass%の場合、超微細粒鋼の表面は硬化し、深い窒化層が形成される。ところで、通常の鋼ではMnS対策として最低0.4mass%のMnが添加される。以上を考慮してこの出願の発明の窒化層を有する超微細粒鋼では、Mn量は0.4mass%以上とするのが好ましい。

C量が0.05mass%～0.15mass%の超微細粒鋼では、550℃前後の温度に長時間保持すると、粒成長が生じ、超微細粒組織が崩れやすい。そこで、この出願の発明の鋼の高疲労強度化方法では、C量を高め、Fe<sub>3</sub>C、NbC、TiC等の炭化物を析出させるか、若しくはP（リン）、V（バナジウム）等の固溶元素を添加するか、又はその両方により粒成長を阻止若しくは抑制することができる。たとえば、500℃前後の温度で26時間にも及ぶ長時間の窒化が可能となる。この長時間の窒化により、より深く、高疲労強度化に有効な窒化層が形成される。好ましいC量は0.05mass%以上である。また、P量は0.035mass%以上とするのが好ましい。

通常、疲労を考えた場合、窒化による硬化層、すなわち窒化層は、0.5mm～1.0mm程度であり、十分に表面を硬化させた場合、粗粒鋼では窒化層直下の母地から疲労破壊が生じる。窒化材全体の疲労強度は、一般に、疲労破壊の起点部の応力と母地の疲労強度から律則される強度で決まるが、この出願の発明の窒化層を有する超微細粒鋼は、上記法則から期待される疲労強度よりもはるかに高い疲労強度が得られる。それというのも、窒化により超微細粒鋼に形成される窒化層は、粗粒鋼の窒化層よ

りも硬化するためである。したがって、超微細粒鋼は、高強度、高靱性をあわせ持つばかりでなく、窒化により高疲労強度が付与される。

そして、表面硬さの上昇は耐摩耗性の向上に繋がる。つまり、窒化層には大きな圧縮応力が付与されているのであり、残存する圧縮応力が摺動による引張応力を打ち消し、超微細粒鋼表面に負荷される引張応力が相対的に小さくなるのである。また、この出願の発明の窒化層を有する超微細粒鋼は、窒化温度において結晶粒の成長が阻止若しくは抑制されるため、摩擦により発生する熱に対しても特性劣化が起こりにくい。したがって、この出願の発明の窒化層を有する超微細粒鋼は、良好な耐摩耗性を示す。

この出願の発明の窒化層を有する超微細粒鋼は、バルク状、粉末状のいずれとすることができる。

Fe-C-Mn 系若しくは Fe-C-Mn-Si 系の鋼粉末を窒化すると、粉末の強度は、バルク状の超微細粒鋼に形成される窒化層と同程度の強度を示す。したがって、窒化粉末を焼結することにより得られるバルク体もまた高強度材料となり得る。この場合、焼結は、たとえば、窒素ガス、アンモニアガスを単独若しくは混合したガス、又はそのいずれかのガスに水素ガスを添加し、全圧力を 2 気圧以下とした雰囲気中で、0.1MPa 以上の圧縮応力を負荷し、1200℃以下の温度域にして行うことができる。また、焼結を行う際には、すべての粉末が窒化されている必要はなく、たとえば、焼結助剤として純鉄粉末を配合することができる。さらに、鋼粉末の粒径が 20  $\mu\text{m}$  以下の粉末を用いる場合、前述の粒成長抑制効果を発現させるために、2  $\mu\text{m}$  以下の粒径の TiN、TiC 等のセラミックス粉末を添加することができる。

このように、この出願の発明の窒化層を有する超微細粒鋼は、高強度、高靱性に加え、高疲労強度、優れた耐摩耗性が付与されたものとなり、各種成型品、部品、部材への適用範囲を広げるものとして実用化が期待される。

## 実 施 例

表 1

(a)粗粒鋼

材料		C	Si	Mn	P	S	フェライト粒径 ( $\mu\text{m}$ )
Fe-C-Mn	0.002C	0.002	0.01	1.98	0.001	0.002	20.0
Fe-C-Mn-Si	0.25C	0.27	0.23	0.37	0.008	0.030	20.0
	0.45C	0.43	0.22	0.83	0.017	0.016	—

(b)超微細粒鋼

材料		C	Si	Mn	P	S	フェライト粒径 ( $\mu\text{m}$ )
Fe-C-Mn	0.05C	0.05	0.01	1.98	0.021	0.001	1.7
Fe-C-Mn-Si	0.15C	0.14	0.31	1.51	0.001	0.001	0.5
	0.45C	0.43	0.31	1.50	0.001	0.001	0.7
	0.76C	0.76	0.31	1.43	0.012	0.004	0.5
	0.90C	0.89	0.30	1.51	0.002	0.001	0.5
	0.15C-0.1P	0.14	0.30	1.48	0.093	0.001	0.6
	0.45C-0.1P	0.45	0.30	1.49	0.100	0.001	0.5

表 2

(a)粗粒鋼

材料		引張強度 (MPa)	全伸び (%)	ビッカース硬さ
Fe-C-Mn	0.002C	—	—	114
Fe-C-Mn-Si	0.25C	511	34	155
	0.45C	706	25	230

(b)超微細粒鋼

材料		引張強度 (MPa)	全伸び (%)	ビッカース硬さ
Fe-C-Mn	0.05C	645	13	216
Fe-C-Mn-Si	0.15C	842	17	286
	0.45C	952	17	300
	0.75C	1143	12	360
	0.90C	—	—	364
	0.15C-0.1P	926	13	308
	0.45C-0.1P	1048	15	339

表 1 に実施例で使用了た材料の化学成分とフェライト粒徑を、表 2 に機械的性質を示した。Fe-C-Mn 系粗粒鋼 0.002C と Fe-C-Mn-Si 系粗粒鋼 0.25C は、フェライト粒徑が約  $20\mu\text{m}$  で、フェライト・パーライト組織を有する。Fe-C-Mn-Si 系粗粒鋼 0.45C は焼戻しマルテンサイト組織を有する。超微細粒鋼は、微細フェライト粒と炭化物が分散したフェライト組織を有する。この超微細粒鋼については、溝ロール圧延により  $18\text{mm} \times 18\text{mm}$  の角棒に成形した。

表 2 に示したように、Fe-C-Mn 系超微細粒鋼 0.05C 並びに Fe-C-Mn-Si 系粗粒鋼 0.15C, 0.45C, 0.75C, 0.90C においては、炭素量の増加にともない、図 9 (a) (b) に示したように、粒状の炭化物が増加するため、炭化物の析出強化により引張強度及びビッカース硬さは増加している。Fe-C-Mn-Si 系超微細粒鋼 0.15C-0.1P と 0.45-0.1P においては、同じ C 量を有する P 無添加超微細粒鋼と比べると、引張強度及びビッカース硬さは大きくなっている。これは、P の固溶強化による。

Fe-C-Mn 系 0.002C 粗粒鋼と Fe-C-Mn 系 0.05C 超微細粒鋼を  $550^{\circ}\text{C} \times 26$  時間の条件でプラズマ窒化した。図 1 は、Fe-C-Mn 系 0.002C 粗粒鋼の窒化層組織を示した FE-SEM 写真である。この FE-SEM 写真からフェライト粒内に筋状の窒化物が形成されていることが確認される。

図 2 は、Fe-C-Mn 系 0.002C 粗粒鋼と Fe-C-Mn 系 0.05C 超微細粒鋼の素材と窒化層表面のビッカース硬さを示した棒グラフである。ビッカース硬さは、プラズマ窒化した厚さ  $1\text{mm}$  の板の表面に  $1\text{kg}$  の荷重を加えて測定した。単純組成の Fe-C-Mn 系鋼でも窒化により硬化し、超微細粒鋼はより大きく硬化することが確認される。

図 3 は、Fe-C-Mn 系 0.05C 超微細粒鋼の疲労試験片における窒化後の硬さ分布を示したグラフである。窒化条件は、上記と同じ  $550^{\circ}\text{C} \times 26$  時間のプラズマ窒化であり、疲労試験片は、試験部の直径  $\phi$  が  $6\text{mm}$  の砂時計型とした。ビッカース硬さの測定は、 $0.2\text{kg}$  の荷重下で行った。図 3 のグラフに示した硬さ分布より、窒化層は約  $1\text{mm}$  程度と推定される。ま



た、窒化後の母地は、窒化前の素材よりも硬さが低下していることが確認される。これは、窒化の際に母地が粗粒化したことが原因と考えられ、実際、図4の窒化後の母地組織を示したFE-SEM写真から確認されるように、フェライト粒径が $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の大きさまで粗大化していた。

図5、図6は、それぞれ、Mnが0.37mass%、0.83mass%添加されたFe-C-Mn-Si系0.25C、0.45C粗粒鋼(いずれも直径16mmの丸棒)に $500^{\circ}\text{C}\times 16$ 時間の条件で窒化した後の硬さ分布を示したグラフである。純鉄と同様に、Mn量が0.37mass%である0.25C粗粒鋼においては、表面の硬さは高くなっているが、表面以外の内部では硬さは上昇していない。これに対し、Mn量が0.83mass%である0.45C粗粒鋼においては内部の硬さも上昇し、1mm程度の深い窒化層が形成されていることが確認される。Fe-C-Mn-Si系鋼においても窒化が可能であることが理解される。また、表1に示したように、他のすべての粗粒鋼と細粒鋼はMn量が1.43mass%以上であるが、すべて1mm程度の窒化層が形成された。したがって、Fe-C-Mn系やFe-C-Mn-Si系の単純組成の超微細粒鋼では、深い有効な窒化層、すなわち硬化層を形成するためには、Mn量が0.37mass%以上必要であると理解される。

図7は、Fe-C-Mn系0.05C超微細粒鋼の素材と窒化材の疲労試験の結果を比較して示したグラフである。疲労試験には、クラウゼ型回転曲げ疲労試験機及び試験部の直径 $\phi$ が6mmの砂時計型試験片を使用した。なお、窒化材は、研磨により表面を0.1mm程度除去し、窒化の際に導入された欠陥を除去した。図7から確認されるように、窒化材は、母地が粗大化しているにもかかわらず、疲労強度が素材に比べて大きく向上しており、素材の疲労限が375MPaであるのに対し、窒化材の疲労限は640MPaとなった。窒化材の母地の硬さはHV160程度であり、実験式

$$\text{疲労限} = 1.6 \times \text{ピッカース硬さ}$$

を用いると、母材の疲労限は、 $1.6 \times 160 = 256$  [MPa]と推定される。窒化層の厚さを1mmとし、直径 $\phi$  6mm (半径3mm)の試験片の回転曲げ試験

における応力勾配を考慮すると、窒化層直下に作用する応力振幅  $\sigma a'$  は、表面の公称応力振幅  $\sigma a$  に対し、 $\sigma a' / \sigma a = (3-1) / 3 \approx 0.67$  となる。したがって、母地硬さと応力勾配から見積もられる窒化材の疲労限は、 $256 / 0.67 = 382$  [MPa] 程度であるが、実際の窒化材の疲労限は上記のとおり 640MPa であり、母地硬さから予想される疲労限よりはるかに大きく高疲労強度化されていることが確認される。上記と同様な見積もりを素材について測定された疲労限の 376MPa を用いて行くと、図 3 に示した結果より素材と同じ硬さを示す窒化深さは約 0.6mm であり、 $\sigma a' / \sigma a = (3-0.6) / 3 = 0.8$  となり、したがって、予測される窒化材の疲労限は、 $375 / 0.8 = 469$  [MPa] となる。実際の窒化材の疲労限 640MPa はこの予想値よりも大きいことが理解される。

以上のように、超微細粒鋼では窒化にともない多少粗粒化しても、疲労強度に関し、大きな窒化の効果が得られる。ただ、実際の部品・部材を考慮すると、母材は窒化によっても超微細粒組織を維持し、強度を保つことが望まれる。

そこで、図 8 に Fe<sub>3</sub>C による粒成長効果について調べた結果を示した。具体的には、Fe-C-Mn-Si 系超微細粒鋼から作製した、試験部の直径 6 mm の疲労試験片を用い、窒化時の高温・長時間保持を模擬し、通常の電気炉を使って 30 時間まで 500℃ に保持した後の硬さ変化を測定した。図 8 のグラフに示したように、C 量が低い 0.05C (0.05C<sub>mass</sub>%) 超微細粒鋼、0.15C (0.15C<sub>mass</sub>%) 超微細粒鋼では 3 時間程度の高温保持で硬さが Hv200 程度まで低下し、粗粒化が確認された。これに対し、C 量の高い 0.45 (0.45C<sub>mass</sub>%) 超微細粒鋼では、30 時間保持しても硬さの低下はわずかであり、粗粒化の兆候を示さない。0.75C 超微細粒鋼、0.90C 超微細粒鋼についても同様の結果が得られた。

図 9 (a) (b) は、それぞれ、Fe-C-Mn-Si 系 0.15C 超微細粒鋼、0.45C 超微細粒鋼の窒化前の母材組織を示した FE-SEM 写真である。前述のとおり、0.45C 超微細粒鋼では多数の Fe<sub>3</sub>C (白い斑点) が析出している。こ

の Fe<sub>3</sub>C 析出物の粒成長抑制効果により 0.45C 超微細粒鋼は粗粒化しなかったと推定される。また、両超微細粒鋼においてフェライト粒径は 1 μm 以下であることが確認される。

図 10 は、Fe-C-Mn-Si 系 0.15C 超微細粒鋼に 0.1mass% の P を添加した 0.15C-0.1P 超微細粒鋼における粒成長抑制効果を示したグラフである。図 10 から確認されるように、0.15C-0.1P 超微細粒鋼では、0.15C 超微細粒鋼に比べ、硬さの低下はわずかであり、粗粒化が抑制されている。これは、固溶した P の粒成長抑制効果によるものと推定される。

以上の結果から、炭化物若しくは固溶元素の粒成長効果により粗粒化を阻止若しくは抑制して超微細粒組織を維持し、高強度を保ったままで長時間の窒化が可能であると結論される。

粒成長抑制効果を利用した超微細粒鋼の窒化の有効性をさらに確認するために、Fe<sub>3</sub>C 析出物を利用した Fe-C-Mn-Si 系超微細粒鋼 0.45C、P の固溶を利用した 0.15C-0.1P 及びその両方を利用した 0.45C-0.1P を実際に窒化し、疲労試験を行った。窒化は、500℃×16 時間の条件のプラズマ窒化とした。疲労試験には、試験部の直径 6 mm の砂時計型試験片、クラウゼ型回転曲げ試験機を使用し、1 本の試験片につき 107 回を単位とするステップワイズ試験を行い、疲労限のみを求めた。図 11 は、Fe-C-Mn-Si 系超微細粒鋼 0.45C-0.1P を窒化した後の硬さ分布を示したグラフである。この図 11 に示したグラフから確認されるように、0.45C-0.1P 窒化材では、母地でも Hv300 程度を示しており、超微細粒組織が維持されている。また、各窒化材の疲労試験結果は表 3 に示したとおりである。

表 3

		疲労限 (MPa)		
		0.45C	0.15C-0.1P	0.45C-0.1P
Fe-C-Mn-Si系	素材	500	520	580
	窒化材	700	700	780

窒化後の疲労限は 0.45C 超微細粒鋼で 700MPa、0.15C-0.1P 超微細粒鋼で 780MPa、0.45C-0.1P 超微細粒鋼で 700MPa となった。表 2 に示したように、それぞれの母地のビッカース硬さは 300, 308, 339 であるので、疲労限／母地のビッカース硬さの比はそれぞれ 2.33, 2.53, 2.06 となり、すべて 1.6 以上となっている。

ところで、超微細粒鋼 0.45C 及び 0.15C-0.1P は表面起点の疲労破壊であったのに対し、0.45C-0.1P 超微細粒鋼は内部の介在物起点の疲労破壊であった。このことから、超微細粒鋼 0.45C 及び 0.15C-0.1P では窒化組織のもつ本来の疲労限が得られたが、0.45C-0.1P 超微細粒鋼は、上記のとおり、介在物起点型の疲労破壊が起こったため、疲労限が低下していると理解される。たとえば高纯净化技術を利用するなどして介在物の寸法を小さくし、介在物起点型の疲労破壊が生じないようにすれば、0.45C-0.1P 超微細粒鋼は、硬さが高いことから、0.15C-0.1P 超微細粒鋼の 780MPa を上回る疲労限が得られると期待される。

なお、硬さが高いほど優れた耐摩耗性が得られる。図 2 に示したように、素材と窒化層の硬さの差は、粗粒鋼より超微細粒鋼の方が 2 倍以上大きい。このことは、換言すれば、超微細粒鋼を窒化すると、粗粒化鋼に期待される以上の硬さの上昇が起こり、超微細粒鋼は優れた耐摩耗性を有することを意味する。また、図 2 と図 11 の比較から、Fe<sub>3</sub>C 等の炭化物の析出、P 等の固溶元素の添加は、それぞれ、析出強化、固溶強化により窒化層の硬さを上昇させるため、より一層超微細粒鋼の耐摩耗性が向上することが見込まれる。

しかも、図 8、図 10 及び図 11 に示したように、窒化温度においても粒成長はしない。このことから、摩擦により熱が発生しても、窒化温度程度までの摩擦面の温度上昇に対しては超微細粒組織を維持可能であり、強度の低下はない若しくは小さく、良好な耐摩耗性が得られると考えられる。

もちろん、この出願の発明は、以上の実施形態及び実施例によって限

定されるものではない。鋼の化学成分、窒化条件、窒化方式などの細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

#### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明した通り、この出願の発明によって、Cr, Mo 等の高価でリサイクルに際し有害となる合金元素を添加せずに窒化層が形成され、高疲労強度化した、窒化層を有する超微細粒鋼が提供される。

## 請求の範囲

1. 平均粒径が  $3\text{ }\mu\text{m}$  以下のフェライト粒組織を有し、表面に窒化層が形成されていることを特徴とする窒化層を有する超微細粒鋼。
2. 炭化物の析出若しくは固溶元素の添加のいずれか又は両方により窒化時の結晶粒成長が抑制されている請求項 1 記載の窒化層を有する超微細粒鋼。
3. C 量が  $0.01\text{mass}\%$  以上である請求項 1 又は 2 記載の窒化層を有する超微細粒鋼。
4. Mn, Cr, Mo, Ti, Nb, V 及び P からなる群から選択される元素が少なくとも一種類添加された請求項 1、2 又は 3 いずれかに記載の窒化層を有する超微細粒鋼。
5. Mn 量が  $0.4\text{mass}\%$  以上である請求項 4 記載の窒化層を有する超微細粒鋼。
6. P 量が  $0.035\text{mass}\%$  以上である請求項 4 又は 5 記載の窒化層を有する超微細粒鋼。
7. Cr, Mo, Ti, Nb, V の含有量が合計で  $0.1\text{mass}\%$  以下の炭素鋼である請求項 4、5 又は 6 いずれかに記載の窒化層を有する超微細粒鋼。
8. 疲労限が母材のビッカース硬さの 1.6 倍以上である請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 いずれかに記載の窒化層を有する超微細粒鋼。
9. 請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 いずれかに記載の窒化層を有する超微細粒鋼から形成される成型品、部品又は部材。

図 1

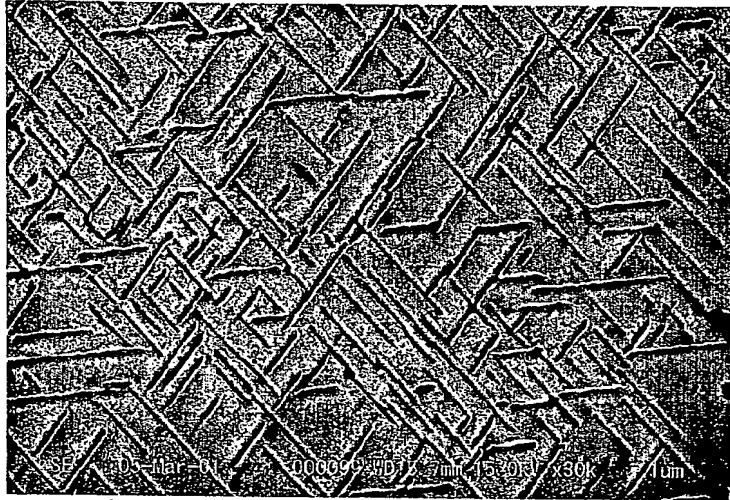


図 2

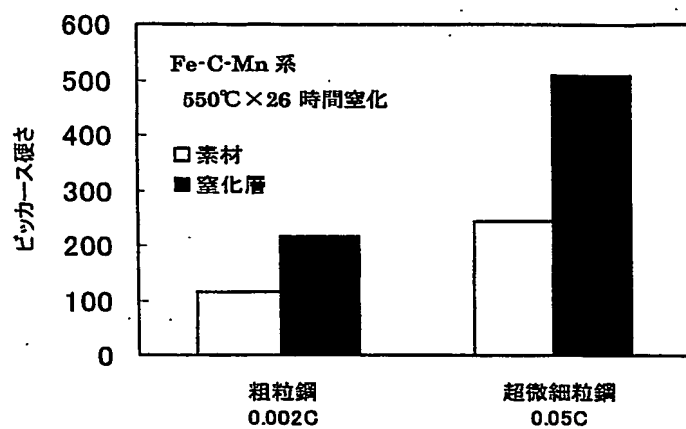




図 3

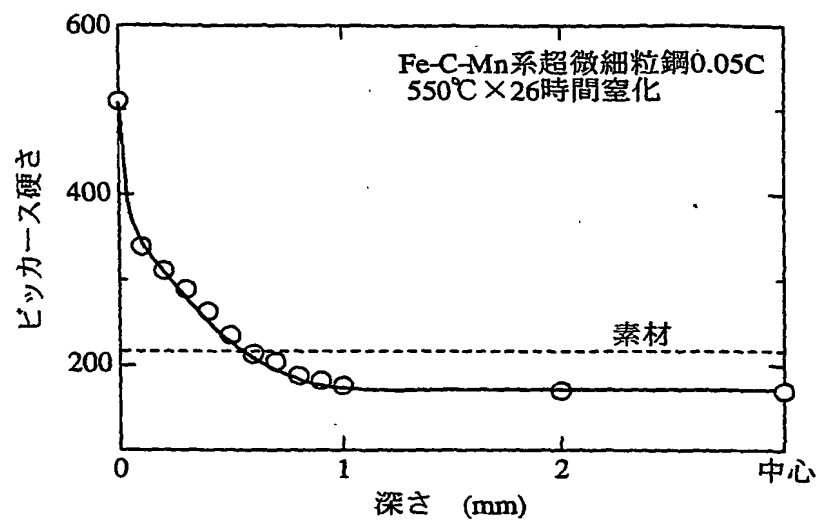


図 4

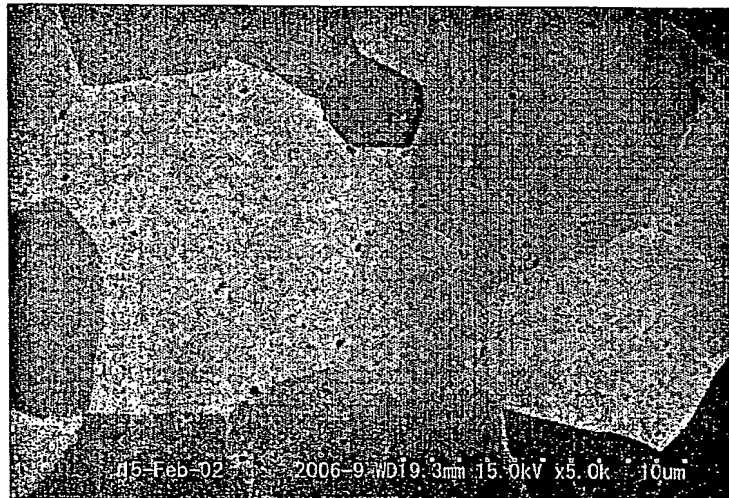


図 5

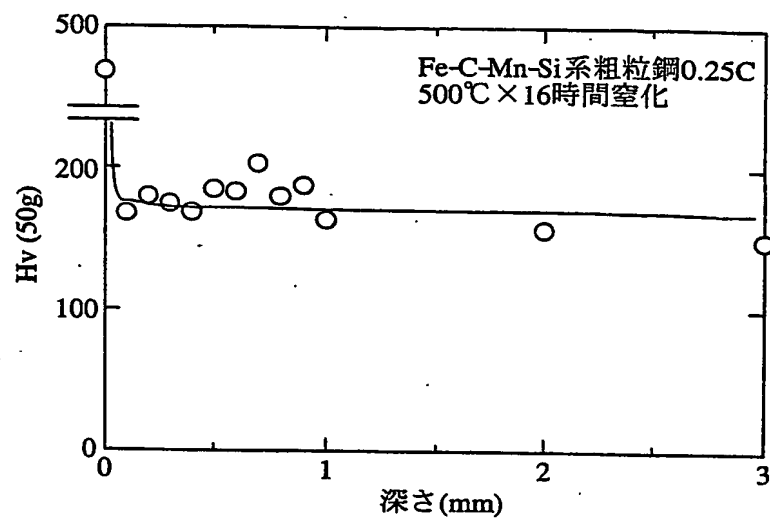


図 6

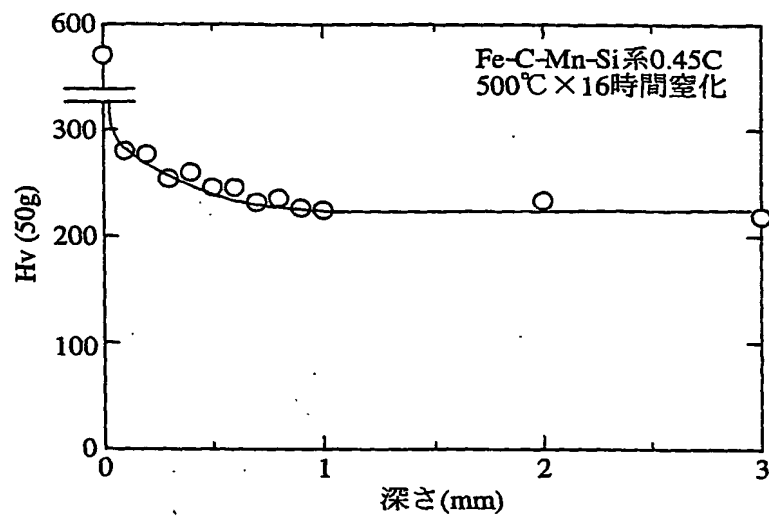


図 7

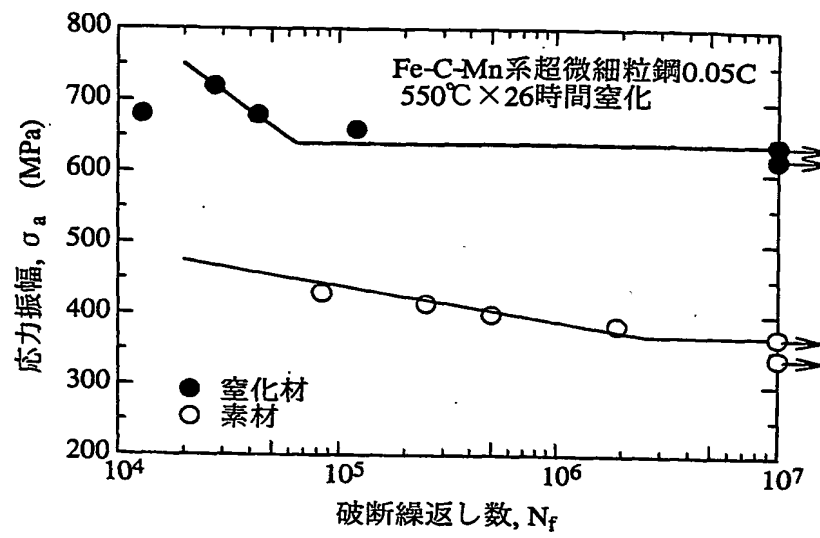


図 8

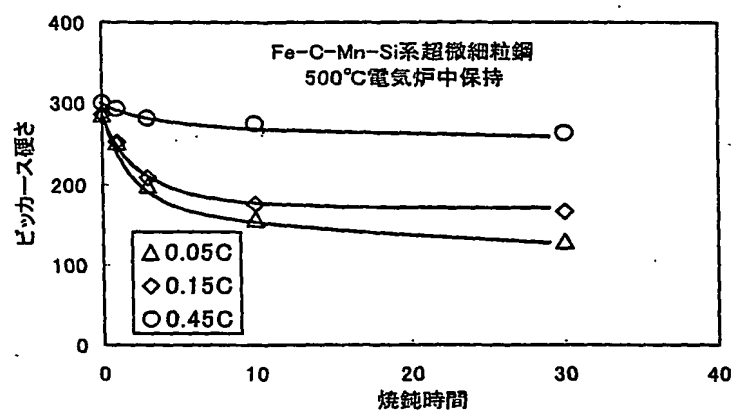
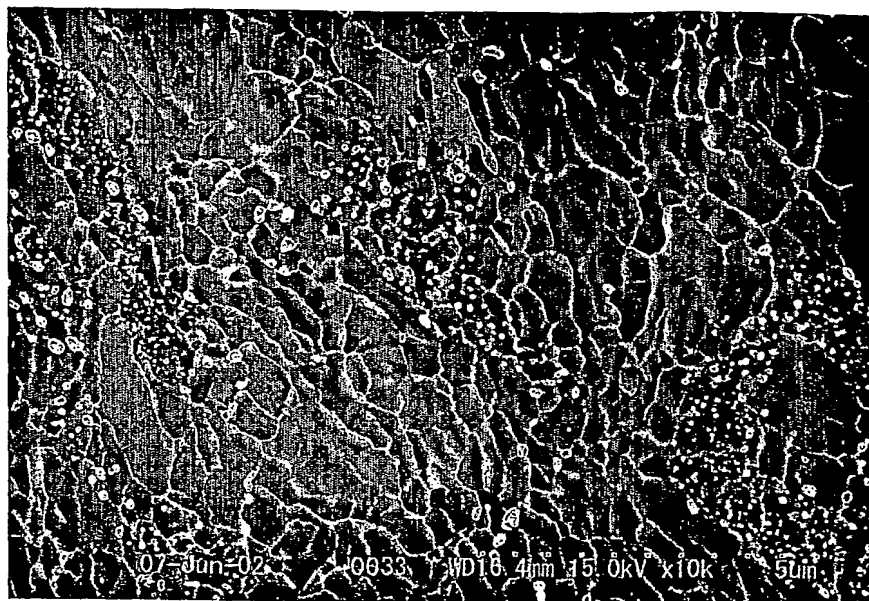
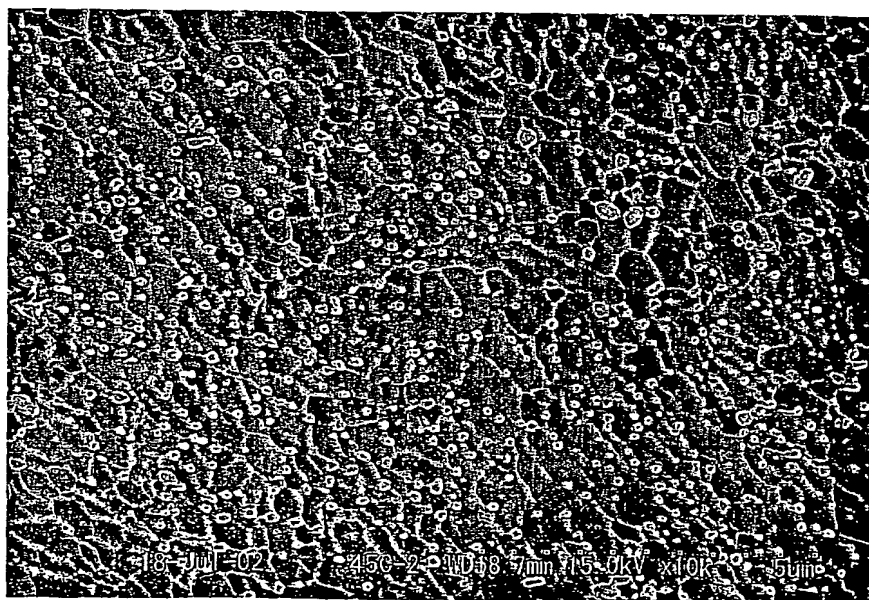


図 9



(a) 0.15C (図 9a)



(b) 0.45C (図 9b)

図 10

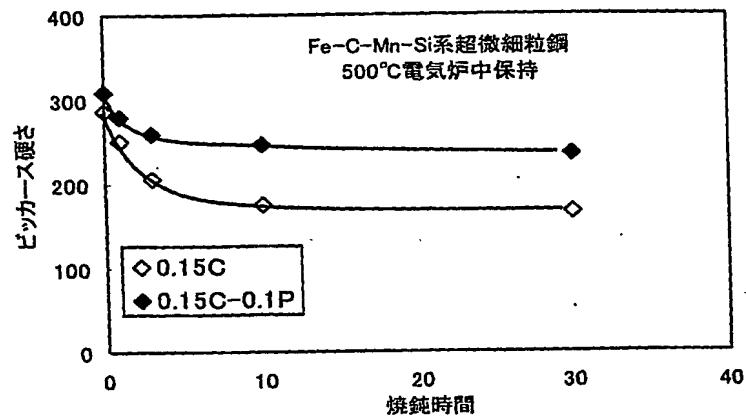
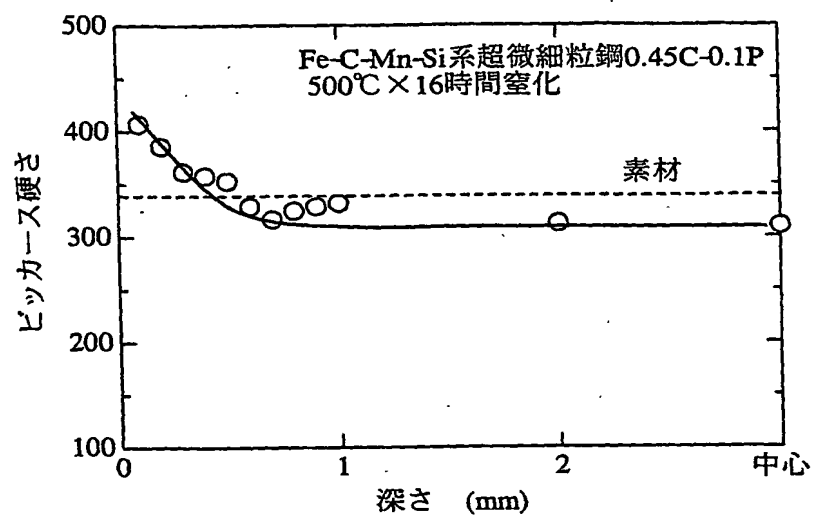




図 11



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13308

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C22C38/00, C22C38/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C22C38/00, C22C38/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-73035 A (Director General of National Research Institute for Science and Technology Agency), 21 March, 2001 (21.03.01), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 10-219393 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 18 August, 1998 (18.08.98), Full text (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 December, 2003 (25.12.03)

Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13308

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-246301 A (Director General of National Research Institute for Science and Technology Agency), 12 September, 2000 (12.09.00), Full text (Family: none)	6
E,X E,A	JP 2003-313637 A (Nippon Steel Corp.), 06 November, 2003 (06.11.03), Full text (Family: none)	1,3-6,9 2,7,8
A	EP 987340 A1 (JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECTOR GENERAL OF NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS), 22 March, 2000 (22.03.00), Full text & US 6287397 B1 & JP 2000-80435 A	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 22C 38/00, C 22C 38/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 22C 38/00, C 22C 38/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-73035 A (科学技術庁金属材料技術研究所長) 2001. 03. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 10-219393 A (住友金属工業株式会社) 1998. 08. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2000-246301 A (科学技術庁金属材料技術研究所長) 2000. 09. 12, 全文 (ファミリーなし)	6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 12. 03

国際調査報告の発送日

20.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅



4K 3237

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX EA	JP 2003-313637 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 11. 06, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-6, 9 2, 7, 8
A	EP 987340 A1 (JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECTOR GENERAL OF NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS) 2000. 03. 22, 全文 & US 6287397 B1 & JP 2000-80435 A	1-9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**